



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 307/33	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/24346 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Juli 1997 (10.07.97)		
<table style="width: 100%; border: none;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05486 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. December 1996 (07.12.96) (30) Prioritätsdaten: 195 48 818.0 27. December 1995 (27.12.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AKZO NOBEL N.V. [NL/NL]; Postbus 9300, NL-6824 BM Arnhem (NL). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERGFELD, Manfred, Josef [DE/DE]; August-Pfeffer-Strasse 6, D-63906 Erlenbach (DE). UHLEIN, Kurt [DE/DE]; Pfarrer-Bayer-Strasse 38, D-63920 Großheubach (DE). (74) Anwalt: FETT, Günter; Akzo Nobel Faser AG, Kasinostrasse 19-21, D-42103 Wuppertal (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(81) Bestimmungsstaaten: AT, BR, CA, CH, CN, DE, DK, ES, GB, IL, JP, KR, MX, PL, PT, SE, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05486 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. December 1996 (07.12.96) (30) Prioritätsdaten: 195 48 818.0 27. December 1995 (27.12.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AKZO NOBEL N.V. [NL/NL]; Postbus 9300, NL-6824 BM Arnhem (NL). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERGFELD, Manfred, Josef [DE/DE]; August-Pfeffer-Strasse 6, D-63906 Erlenbach (DE). UHLEIN, Kurt [DE/DE]; Pfarrer-Bayer-Strasse 38, D-63920 Großheubach (DE). (74) Anwalt: FETT, Günter; Akzo Nobel Faser AG, Kasinostrasse 19-21, D-42103 Wuppertal (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT, BR, CA, CH, CN, DE, DK, ES, GB, IL, JP, KR, MX, PL, PT, SE, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05486 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. December 1996 (07.12.96) (30) Prioritätsdaten: 195 48 818.0 27. December 1995 (27.12.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AKZO NOBEL N.V. [NL/NL]; Postbus 9300, NL-6824 BM Arnhem (NL). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERGFELD, Manfred, Josef [DE/DE]; August-Pfeffer-Strasse 6, D-63906 Erlenbach (DE). UHLEIN, Kurt [DE/DE]; Pfarrer-Bayer-Strasse 38, D-63920 Großheubach (DE). (74) Anwalt: FETT, Günter; Akzo Nobel Faser AG, Kasinostrasse 19-21, D-42103 Wuppertal (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT, BR, CA, CH, CN, DE, DK, ES, GB, IL, JP, KR, MX, PL, PT, SE, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF GAMMA-BUTYROLACTONE AND THE USE THEREOF (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GAMMA-BUTYROLACTON SOWIE DESSEN VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a process for the preparation of gamma-butyrolactone by catalytic hydrogenation of maleic acid anhydride, succinic acid anhydride or the acids thereof in the vapour phase in the presence of catalysts based on copper oxide and aluminium oxide after reduction. Said process is characterised in that a catalyst used to carry out the reaction consists of from 50 to 95 % by weight of copper oxide, 3 to 30 % by weight of aluminium oxide and 0 to 25 % by weight of a binder. The catalyst preferably consists of from 83.5 to 85.5 % by weight of copper oxide, 9-11 % by weight of aluminium oxide and 4.5 to 6.5 % by weight of graphite. The reaction mixture obtained can be used, without the removal of water, directly for other applications, e.g. for the preparation of N-methylpyrrolidone.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es wird ein Verfahren zur Herstellung von gamma-Butyrolacton durch katalytische Hydrierung von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid oder deren Säuren in der Dampfphase in Gegenwart von Katalysatoren auf der Basis von Kupferoxid und Aluminiumoxid in reduzierter Form beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zur Durchführung der Reaktion einen Katalysator verwendet, der auf der Basis von 50 bis 95 Gew.-% Kupferoxid, 3 bis 30 Gew.-% Aluminiumoxid und 0 bis 25 Gew.-% eines Binders aufgebaut ist. Vorzugsweise ist der Katalysator auf der Basis von 83,5 bis 85,5 Gew.-% Kupferoxid, 9 - 11 Gew.-% Aluminiumoxid und 4,5 bis 6,5 Gew.-% Graphit aufgebaut. Das erhaltene Reaktionsgemisch kann direkt ohne Abtrennung von Wasser weiterverwendet werden, z.B. zur Herstellung von N-Methylpyrrolidon.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

**Verfahren zur Herstellung von gamma-Butyrolacton
sowie dessen Verwendung**

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gamma-Butyrolacton durch katalytische Hydrierung von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid oder deren Säuren in der Dampfphase sowie dessen Verwendung zur Herstellung von Pyrrolidonen und N-Alkylpyrrolidonen.

Gamma-Butyrolacton ist eine wichtige Chemikalie, die als Ausgangsstoff für zahlreiche Synthesen von Bedeutung ist. Sie spielt zum Beispiel eine Rolle bei der Herstellung von Buttersäure und deren Derivaten, 1,4-Butandiol, Tetrahydrofuran, N-Methylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidon, Methionin und dergleichen. Gamma-Butyrolacton ist ferner ein wichtiges Lösungsmittel unter anderem für Acrylate und Polymere auf Styrolbasis. Es kann ferner als Lösungsmittel unter anderem bei der Herstellung von Synthese-Fasern eingesetzt werden.

Eine Reihe von Herstellungsmethoden gehen von Maleinsäureanhydrid bzw. Abkömmlingen wie Maleinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureester aus, die einer Hydrierung unterworfen werden. Die Hydrierung wird meistens in der Dampfphase und in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt. Es werden in der Pa-

tentliteratur zahlreiche Katalysatoren für diese Reaktionen beschrieben. So ist zum Beispiel der US-PS 3 065 243 ein Verfahren zu entnehmen, bei dem Kupferchromit als Katalysator dient. Wie der Beschreibung und den Beispielen dieser Patentschrift zu entnehmen ist, entstehen bei dieser Umsetzung noch beträchtliche Mengen an Bernsteinsäureanhydrid, das im Kreislauf gefahren werden muß.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Katalysatoren zu entwickeln, um die Ausbeute und die Selektivität zu verbessern. Auch war es Ziel der Untersuchungen, die Lebensdauer der Katalysatoren zu verbessern, da bei vielen Katalysatoren die Standzeiten für den Dauerbetrieb zu kurz sind; es kommt bei Dauerbetrieb nämlich zu schnell zu einer Desaktivierung des Katalysators.

So werden in der kanadischen Patentschrift Nr. 840 452 weiterentwickelte Katalysatoren beschrieben, die auf der Basis von Kupfer/Zink aufgebaut sind. Diese können zusammen mit Asbest zu entsprechenden Katalysatorteilchen verarbeitet werden. Sowohl der in dieser kanadischen Patentschrift beanspruchte Katalysator als auch der vergleichsweise hergestellte Kupferchromitasbest-Katalysator erfüllen noch nicht alle Wünsche, die an einen guten Katalysator für die Herstellung von gamma-Butyrolacton gestellt werden.

In der DE-OS 24 04 493 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem in Gegenwart von Wasserdampf hydriert wird. Dadurch soll die Verkokung des Katalysators reduziert werden. Von Nachteil bei diesem Verfahren ist unter anderem, daß zusätzlich Wasser eingeführt wird, das sowieso schon als Nebenprodukt gebildet wird, was dieses Verfahren aufwendiger macht.

Weitere Katalysatoren auf Basis von Kupferchromit werden zum Beispiel in der US-PS 4 006 165 beschrieben, wobei dieser Katalysator noch Nickel enthalten muß. Diese Katalysatoren

können auf Aluminiumoxyd oder Silica wie Kieselgur aufgebracht werden oder auch durch Mischung mit denselben hergestellt werden.

In der EP-A1-0 638 565 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem gamma-Butyrolacton durch katalytische Hydrierung von Maleinsäureanhydrid in der Dampfphase in Gegenwart von Katalysatoren auf der Basis von Kupferchromit in reduzierter Form hergestellt wird. Obwohl mit dem dort eingesetzten einheitlichen, d.h. homogenen Katalysator auf der Basis der drei Komponenten Kupferoxid, Chromoxid und Siliziumdioxid hohe Selektivitäten und gute Ausbeuten erreicht werden, hat es sich gezeigt, daß die Dauerbelastbarkeit des Katalysators noch zu wünschen übrig läßt.

In der US-PS 5 347 021 wird ein Verfahren zur Herstellung von gamma-Butyrolacton beschrieben, bei dem ebenfalls in der Dampfphase Wasserstoff und Maleinsäureanhydrid in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt werden. Der Katalysator ist auf der Basis der Bestandteile Kupferoxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid und Graphit aufgebaut. Obwohl das Verfahren mit verhältnismäßig guten Selektivitäten und Ausbeuten arbeitet, muß bei dem dort beschriebenen Verfahren nach etwa 100 Std. Laufzeit der Katalysator reaktiviert werden.

Wenn auch bereits zahlreiche Katalysatoren für die Umsetzung von Wasserstoff und Maleinsäureanhydrid etc. zu gamma-Butyrolacton beschrieben sind, besteht noch ein Bedürfnis nach Katalysatoren, mit denen sich diese Umsetzung auf noch bessere und vorteilhaftere Weise durchführen läßt.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur Herstellung von gamma-Butyrolacton durch Hydrierung von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid oder deren Säuren in der Dampfphase in Gegenwart eines Katalysators zur Verfügung zu stellen, das mit hohen Ausbeuten arbeitet, das eine hervorra-

gende Selektivität besitzt, das sowohl unter erhöhtem Druck als auch bei normalem oder unteratmosphärischem Druck arbeiten kann, das wirtschaftlich arbeitet, das flexibel ist und das insbesondere Vorteile bei der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts und bei der Rückführung bestimmter Komponenten in den Kreislauf bietet und das auch so gefahren werden kann, daß ein Rezyklieren von Bernsteinsäureanhydrid, das ggf. als Zwischenstufe entsteht, nicht erforderlich wird.

Aufgabe der Erfindung ist es ferner ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das über längere Zeit betrieben werden kann, ohne daß es zu einer Desaktivierung des Katalysators kommt.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von gamma-Butyrolacton durch katalytische Hydrierung von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid oder deren Säuren in der Dampfphase in Gegenwart von Katalysatoren auf der Basis von Kupferoxid und Aluminiumoxid in reduzierter Form, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Durchführung der Reaktion einen Katalysator verwendet, der auf der Basis von 50 bis 95 Gew% Kupferoxid, 3 bis 30 Gew% Aluminiumoxid und 0 bis 25 Gew% eines Binders aufgebaut ist. Vorzugsweise ist der verwendete Katalysator auf Basis von 80 bis 90 % Kupferoxid, 5 bis 15 % Aluminiumoxid und in dem zu 100 % fehlenden Rest aus einem Binder aufgebaut. Als Binder sind insbesondere Graphit und Kieselgel geeignet. Ein besonders vorteilhafter Katalysator für das Verfahren ist auf der Basis von 83,5 - 85,5 Gew% Kupferoxid, 9 - 11 Gew% Aluminiumoxid und 4,5 - 6,5 Gew% Graphit aufgebaut. Es ist vorteilhaft, wenn der Katalysator eine einheitliche Struktur aufweist, d.h. homogen aufgebaut ist. Der Katalysator kann auch auf einem Träger aufgebracht sein.

Man kann die Hydrierung auch in Gegenwart eines inerten Gases als Verdünnungsmittel, vorzugsweise Stickstoff, durchführen. Außer Stickstoff können auch die bekannten Edelgase wie Argon,

Krypton, Helium oder deren Gemische unter sich oder mit Stickstoff verwendet werden.

Es versteht sich von selbst, daß der Katalysator auf Basis der 3 Komponenten in an sich bekannter Weise vor dem Einsatz in der Reaktion in üblicher Weise reduziert wird. Vorzugsweise wird die Reduktion im Reaktor selbst durchgeführt.

Die Reduktion kann zum Beispiel nach folgender Verfahrensweise durchgeführt werden. Der Katalysator, der als Katalysator-Bett vorliegt, wird im Reaktor im Stickstoffstrom auf 150 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird langsam Wasserstoff bis zu einer Eingangskonzentration von bis zu 8 Vol% eingespeist. Die Temperatur sollte dabei im Katalysator-Bett nicht stärker als um 25°C steigen.

Nach Abklingen der Reaktionswärme wird die Wasserstoff-Konzentration auf 80 - 100 % durch Zurücknahme des Stickstoffstromes gesteigert und die Temperatur bis zu 280°C angehoben. Die Temperatur wird 12 Stunden unter H₂-Durchfluß eingehalten; diesen Vorgang nennt man im allgemeinen Nachreaktion.

Selbstverständlich kann die Reduktion auch auf andere Weise geschehen, zum Beispiel wie in der US-PS 3 065 243 in Spalte 2, Zeilen 54 bis 66 angegeben.

Einheitlicher Katalysator im Rahmen der Erfindung bedeutet, daß die Komponenten so innig miteinander verbunden sind, daß der Katalysator eine einheitliche Struktur aufweist, d.h. im wesentlichen homogen ist und keine größeren heterogenen unterschiedlich aufgebauten Bestandteile aufweist.

Der Katalysator kann dann sogleich in den Reaktor eingebracht und nach entsprechender Reduktion für die Reaktion verwendet werden.

Die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid, d.h. die Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit Wasserstoff wird in der Dampfphase durchgeführt, d.h. bei erhöhten Temperaturen zum Beispiel in einem Bereich von etwa 100 - 400 °C, bevorzugt ist der Bereich von etwa 260 - 320 °C.

Das dampfförmige Maleinsäureanhydrid kann für sich selbst durch Erhitzen und Überführen in die Dampfphase und entsprechendes Dosieren in den Reaktionsraum geführt werden. Es ist aber auch möglich, die erforderlichen Mengen an Maleinsäureanhydrid-Dämpfen mittels des zu dosierenden Wasserstoffstromes in den Reaktor mitzuführen. Selbstverständlich kann dies auch durch das gegebenenfalls mitverwendete inerte Gas wie Stickstoff geschehen.

Das molare Verhältnis von Maleinsäureanhydrid zu Wasserstoff kann in dem Strom der Ausgangsprodukte in weiten Bereichen variieren und zum Beispiel zwischen 1 : 20 bis 1 : 250 liegen. Der Bereich 1 : 40 bis 1 : 100 wird bevorzugt.

Die Reaktion kann sowohl bei normalem Druck als auch bei Unterdruck oder erhöhtem Druck durchgeführt werden wie zum Beispiel zwischen 0,1 bis 10 bar.

Inertes Gas bedeutet im Rahmen der Erfindung, daß es bei der Umsetzung nicht als Reaktionspartner oder Reaktionsprodukt teilnimmt und sich auch nicht selbst durch eine Reaktion verändert.

Durch Verwendung eines inerten Gases als Verdünnungsmittel ist es möglich, die Reaktion in günstiger Weise zu beeinflussen. Das Verhältnis von inertem Gas, zu dem vorzugsweise Stickstoff zu zählen ist, das aber auch ein Edelgas oder Kohlendioxid sein kann, bzw. ein Gemisch dieser Gase zu Wasserstoff kann eben-

falls in weiten Bereichen variieren. Es versteht sich von selbst, daß die Verdünnung, abhängig von den gewählten sonstigen Reaktionsbedingungen dort ihre Grenze findet, wo der Anteil des Verdünnungsmittels so groß ist, daß zu wenig Wasserstoff vorhanden ist und die Ausbeute bezogen auf Maleinsäureanhydrid stark abnimmt. Diese Grenze kann durch wenige einfache Versuche, die zum handwerklichen Können eines Durchschnittsfachmannes gehören, ermittelt werden.

Es ist möglich, die Reaktion durch Variieren der verschiedensten Verfahrensparameter zu beeinflussen. So kann die Verweilzeit geändert werden, was durch Einstellen verschiedener Dosiergeschwindigkeiten ermöglicht werden kann, was aber auch durch Verlängerung der Reaktionsstrecke bewerkstelligt werden kann, zum Beispiel durch Verwendung eines längeren Reaktionsrohres, das entsprechend mit Katalysator gefüllt ist. Zur beschleunigten Abführung der Reaktionswärme kann der Katalysator ganz oder teilweise mit einem im Reaktionsmedium inerten Material mit ausreichend hoher Wärmeleitfähigkeit verdünnt werden, wozu sich z.B. Stahlkugeln, Steatit usw. eignet.

Die Reaktion läßt sich so steuern, daß das als Zwischenstufe entstehende Bernsteinsäureanhydrid am Ende des Reaktors nicht mehr vorhanden ist und somit nicht mehr im Kreislauf gefahren werden muß. Andererseits läßt sich bei Bedarf die Reaktion auch so steuern, daß Bernsteinsäureanhydrid in mehr oder weniger großen Mengen noch in den austretenden Reaktionsprodukten vorhanden ist und dann entweder nach Abtrennung für sich selbst weiterverarbeitet wird oder auch wieder im Kreislauf gefahren wird.

Das gamma-Butyrolacton und das gebildete Wasser werden in an sich bekannter Weise getrennt.

Es war völlig überraschend, daß die erfindungsgemäße Verwendung des Katalysators sowohl eine hohe Selektivität als auch eine hohe Ausbeute bewirkt. Die Vorteile des erfindungsgemäß verwendeten Katalysators zeigen sich nicht nur beim Arbeiten mit oder ohne Verdünnungsmittel, sie zeigen sich auch, wenn man die molaren Verhältnisse der Reaktionspartner verändert, und wenn man die Temperaturen variiert. Somit ist dieser Katalysator bei der Herstellung von gamma-Butyrolacton durch Reduktion von Maleinsäureanhydrid mittels Wasserstoff unter den verschiedensten Verfahrensbedingungen mit großen Vorteilen zu verwenden.

Es war ferner völlig überraschend, daß die erfindungsgemäße Verwendung des Katalysators ein Verfahren mit sehr langen Katalysatorstandzeiten erlaubt, ohne daß es zu einer Desaktivierung kommt. Es ist also nicht erforderlich, den Katalysator nach verhältnismäßig kurzen Laufzeiten zu erneuern oder wieder zu aktivieren, was zu Unterbrechungen führen würde und einen erheblichen Aufwand bedeuten würde.

Von besonderem Vorteil ist, daß das bei dem Verfahren gemäß der Erfindung entstehende gamma-Butyrolacton direkt ohne Abtrennung des gebildeten Wassers zur Herstellung von Pyrrolidon und N-Alkylpyrrolidonen in der Flüssigphase unter hohem Druck, insbesondere zur Herstellung von N-Methylpyrrolidon durch Zusatz von Methylamin verwendet werden kann.

Hierbei kann das klassische Aminierungsverfahren wie z.B. in Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. überarbeitete Ausgabe, Band A22, Seite 457 - 459 oder JP 49-0585 beschrieben, angewandt werden.

Die Erfindung wird an Hand folgender Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1 - (Atmosphärischer Druck ohne Wasserstoffrecyclen)

Ein Katalysator mit der Zusammensetzung 77 % Kupferoxid (CuO), 9 % Aluminiumoxid (Al_2O_3), 5 % Graphit und 9 % flüchtige Bestandteile, insbesondere Hydratwasser, käuflich erhältlich bei der Firma Mallinckrodt Chemical GmbH, D 53761 Hennef/Sieg wird zunächst von seinen flüchtigen Bestandteilen befreit und reduziert. Die Reduktion des Katalysators erfolgte in folgender Weise:

Der Katalysator wird im Stickstoffstrom auf 150°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird langsam Wasserstoff bis zu einer Eingangskonzentration von bis zu 8 Volumenprozent eingespeist. Der Temperaturanstieg der Schüttung wird dabei auf unter 25°C gehalten. Nach Abklingen der Reaktionswärme wird der Wasserstoffgehalt von 80 % auf 100% gesteigert und die Temperatur auf bis zu 280°C angehoben. Die Temperatur wird 2 Stunden unter Wasserstofffluß beibehalten (Nachreaktion).

Durchführung der Umsetzung

Hierauf wird Maleinsäureanhydrid und Wasserstoff in gewünschter Menge gasförmig zudosiert, d.h. 1 Mol pro Stunde Wasserstoff und 0,01 Mol pro Stunde Maleinsäureanhydrid. Die Temperatur der Beheizung wird auf 265°C eingestellt. Dabei wird ein Hot-Spot von 7°C beobachtet. Die Ausbeute betrug bei 100%igem Umsatz 98%.

Beispiel 2 - (Kontinuierliches Verfahren unter Druck mit Wasserstoffrecyclen)

In einem Edelstahlrohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 30 mm und einer Länge von 1,2 m werden 660 g Katalysator, wie in Beispiel 1 beschrieben, unzerkleinert eingesetzt. Von den

eben genannten 660 g Katalysator werden 160 g mit 160 g eines aus Stahlkugeln bestehenden Inertmaterials gemischt, um die Temperatur im Bereich des Hot Spots zu reduzieren. Diese Mischung bildet den oberen Teil der Katalysatorschüttung. Die Wärmeabfuhr erfolgt über ein Wärmeträgeröl, das den Doppelmantel des Reaktorrohres durchströmt. Der zur Hydrierung eingesetzte Wasserstoff wird recycelt, nachdem die Produkte kondensiert wurden (Kondensation bei 25°C). Die kondensierten Produkte werden direkt einer Analyse zugeführt. Ca. 10 % der für die eigentliche Umsetzung benötigten Wasserstoffmenge wird ausgeschleußt, um eine Anreicherung von Nebenprodukten im Kreisgas zu verringern. Der Druck beträgt 6 bar absolut.

Bei dem Verfahren wird nach der Reduktion ein Wasserstoffstrom durch den Reaktor von 1000 nl/h eingestellt, wobei nl Normliter bedeutet. Es werden 60 g/Stunde Maleinsäureanhydrid zudosiert. Die frisch zudosierte Wasserstoffmenge beträgt 60 nl/h. Die ausgeschleußte Gasmenge wird über einen Druckregler gesteuert. Die Zudosierung des Maleinsäureanhydrids erfolgt flüssig in einem dem eigentlichen Reaktor vorgeschalteten Verdampfer. Die ausgeschleußte Gasmenge wird über einen Druckregler gesteuert. Der Druck beträgt 6 bar.

Die Ausbeute blieb bei einer Temperatur des Wärmeträgermediums von 277°C und einer max. im Reaktor gemessenen Temperatur von 304°C über einen Zeitraum von 1600 Stunden konstant bei ca. 92 % (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1

Zeit (h)	Ausbeute (%)
0	92,1
200	92,2
400	92,8
600	92,6
800	92,9
1100	93,3
1600	92,8

Beispiel 3 - (Vergleichsbeispiel)

Zum Nachweis der völlig überraschenden, überlegenen Reaktionsweise des erfindungsgemäßen Katalysators werden sieben verschiedene Katalysatoren auf Basis Kupferchromit vorgestellt, die übliche bekannte Kupferchromit-Katalysatoren darstellen, während Katalysator 8 dem erfindungsgemäßen Katalysator entspricht. Die Katalysatoren werden durch Fällen entsprechender Lösungen gewonnen. Die Zusammensetzung der eingesetzten Katalysatoren ist in Tabelle 2 gegeben, wobei die Zusammensetzung diejenige vor der Reduktion ist.

Tabelle 2

Zusammensetzung (vor Reduktion)	Kat.-Nr.
2 CuO · Cr ₂ O ₃ *	1
Cu-chromit (9.7 % BaO)	2
80 % CuO, 20 % Cr ₂ O ₃	3
78 % CuO, 20 % Cr ₂ O ₃ , 2 % SiO ₂	4
42 % CuO, 38 % Cr ₂ O ₃	5
33 % CuO, 38 % Cr ₂ O ₃ , 9 % BaO	6
76 % CuO, 24 % Cr ₂ O ₃	7
84,6 % CuO, 9,9 % Al ₂ O ₃ 5,5 % Graphit**	8

* Handelsprodukt E-113 T der Firma Mallinckrodt

** Handelsprodukt E-408 der Firma Mallinckrodt

Die Ausführung der Reduktion erfolgte nach folgender an sich üblicher Verfahrensweise:

Das Katalysatorbett, das sich bereits in dem vorgesehenen Reaktor befindet, wird im Stickstoffstrom auf 150°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird langsam Wasserstoff bis zu einer Eingangskonzentration von bis zu 8 Vol% eingespeist. Der Temperaturanstieg der Schüttung sollte nicht größer als 25°C sein (Reduktionsschritt).

Nach Abklingen der Reaktionswärme wird die Wasserstoffkonzentration auf 80 bis 100% gesteigert und die Temperatur auf bis zu 280°C angehoben. Die Temperatur wird 12 h unter H₂-Durchfluß eingehalten (Nachreduktion).

Verfahrensdurchführungen:

Die Katalysatorpellets werden zerkleinert und eine Fraktion von 0,8 bis 1,2 mm ausgewählt. Diese werden in ein mit Silikonöl beheizbares Quarzglasrohr mit 1 cm Innendurchmesser und 30 cm Länge gegeben. Nach Durchführung des oben beschriebenen Reduktionsschrittes erfolgt die Versuchsausführung. Wasserstoff wird über einen Massendurchflußregler dosiert und der Maleinsäureanhydridpartialdruck über einen sogenannten Sättiger eingestellt. Dies erfolgt dadurch, daß Wasserstoff und ggf. Stickstoff durch den Sättiger, in dem sich flüssiges Maleinsäureanhydrid befindet, geleitet werden, wobei sich aufgrund der genau fixierten Temperatur ein bekannter Maleinsäureanhydrid-Partialdruck einstellt. Das Gemisch wird über beheizte Leitungen dem Reaktor zugeführt.

Die Katalysatoren wurden reduziert wie oben beschrieben. Jeweils 20 ml Schüttvolumen des reduzierten Katalysators wurden in den Reaktor gefüllt und bei einem Durchfluß von 0,38 mol N_2 /h und 2 mol H_2 /h auf eine Reaktionstemperatur von 275°C gebracht. Dann wurde das Gasgemisch durch den Sättiger geleitet und so ein Molenstrom an Maleinsäureanhydrid von 0,02 mol/h eingestellt. Nach 2 h Reaktionszeit wurde das Produktgemisch analysiert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

Kat- Nr.	Ausbeuten (in %)	Ausbeuten (in %)	Umsatz (in %)
	gamma-Butyro- lacton	Bernsteinsäure- anhydrid	Maleinsäure anhydrid
1	22.1	77,6	100
2	49.8	49,6	100
3	64.9	34,2	100
4	98.1	-	100
5	25.0	62	100
6	4.7	14,0	19,5
7	90.9	6,9	100
8	98,2	0	100

Daraus ist die besondere Qualität der Katalysatoren Nr. 4 und 8 zu erkennen, wobei von besonderer Bedeutung ist, daß auch das Zwischenprodukt Bernsteinsäureanhydrid vollständig umgesetzt wird, ansonsten sind häufig technische Probleme mit der Kristallisation des Bernsteinsäureanhydrids zu erwarten, die sich in Verstopfung von Rohrleitungen usw. auswirkt. Der Nachteil von Katalysator Nr. 4 gegenüber dem erfindungsgemäßen Katalysator liegt in seiner kürzeren Dauerstandfestigkeit, wie das folgende Beispiel zeigt.

Beispiel 4 - (Vergleichsbeispiel)

Der unerwartete Vorteil des erfindungsgemäßen Katalysators gegenüber Katalysator 4 liegt in seiner wesentlich höheren Langzeitstabilität. Bereits innerhalb weniger Stunden desaktivierte Katalysator Nr. 4 (s. Tabelle 4), während der erfindungsgemäße Katalysator über 1600 Stunden stabil blieb (s. Tabellen 1 und 4). Die Vorgehensweise, Katalysatormasse, Reaktionsbedingungen und Verdünnung sind identisch mit Beispiel 2. Zum besseren Vergleich wurden die Ergebnisse, die mit dem erfindungsgemäßen Katalysator erzielt wurden, in Tabelle 4 noch einmal mit aufgenommen.

Tabelle 4

Zeit [h]	Ausbeute [%]	
	Katalysator Nr. 8	Katalysator Nr. 4
0	92,1	91,1
20	92,5	89,2
40	92,7	85,4
100	92,4	82,6
200	92,2	73,1
400	92,8	56,4

Beispiel 5 - (Herstellung von N-Methylpyrrolidon)

12,8 g des Reaktionsproduktgemisches aus Beispiel 2 (0,11 mol gamma-Butyrolacton) werden mit 14 g 40 % wässriger Monomethylaminlösung (0,19 mol Monomethylamin) gemischt und in einen Hochdruckautoklaven gegeben. Das Gemisch wird auf Reaktionstempera-

tur (290°C) gebracht, wobei der Druck auf 77 bar steigt. Nach einer Reaktionsdauer von zwei Stunden sind mehr als 99 % des gamma-Butyrolacton umgesetzt. Die Ausbeute an N-Methylpyrrolidon beträgt 99,1 % bezogen auf gamma-Butyrolacton und 91,8 % bezogen auf Maleinsäureanhydrid. Die Durchführung des Experiments entspricht der klassischen Herstellungsmethode von NMP wie zum Beispiel in JP 49-20585 beschrieben, es sind jedoch noch alle Reaktionsprodukte aus der 1. Reaktionsstufe wie z.B. Wasser oder Butanol im Eduktgemisch enthalten.

**Verfahren zur Herstellung von gamma-Butyrolacton
sowie dessen Verwendung**

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von gamma-Butyrolacton durch katalytische Hydrierung von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid oder deren Säuren in der Dampfphase in Gegenwart von Katalysatoren auf der Basis von Kupferoxid und Aluminiumoxid in reduzierter Form, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Durchführung der Reaktion einen Katalysator verwendet, der auf der Basis von 50 bis 95 Gew% Kupferoxid, 3 bis 30 Gew% Aluminiumoxid und 0 bis 25 Gew% eines Binders aufgebaut ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator auf Basis von 80 bis 90 % Kupferoxid, 5 bis 15 Gew% Aluminiumoxid und in dem zu 100 Gew% fehlenden Rest aus einem Binder aufgebaut ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Binder Graphit verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator auf der Basis von 83,5 bis 85,5 Gew%

Kupferoxid, 9 - 11 Gew% Aluminiumoxid und 4,5 bis 6,5 Gew% Graphit aufgebaut ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Binder Kieselgel verwendet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine einheitliche Struktur aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator auf einem Träger aufgebracht ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in Gegenwart von reinem Wasserstoff durchführt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in Gegenwart eines inertes Gases als Verdünnungsmittel durchführt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verdünnungsmittel Stickstoff verwendet.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck zwischen 0,1 und 10 bar beträgt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck 4 - 7 bar beträgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Wasserstoff : Maleinsäureanhy-

drid-, Bernsteinsäureanhydrid- oder deren Säurenverhältnis zwischen 20 : 1 und 250 : 1 liegt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis zwischen 40 : 1 und 100 : 1 liegt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in einem Temperaturbereich von etwa 100 bis 400 °C, bevorzugt in einem Temperaturbereich von etwa 260 bis 320 °C durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der überschüssige Wasserstoff rezirkuliert wird, nachdem die Reaktionsprodukte auskondensiert wurden.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation bei einer Temperatur zwischen 0°C und 40°C erfolgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man den Katalysator durch Reduktion im Reaktor vorbereitet.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man den eingesetzten Katalysator ganz oder teilweise mit Inertmaterial verdünnt.
20. Verwendung des bei einem der Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19 anfallenden Reaktionsgemisches ohne Abtrennung des gebildeten Wassers und der anderen Nebenprodukte zur Herstellung von 2-Pyrrolidon mit Ammoniak und N-Alkylpyrrolidonen mit Alkylaminen insbesondere N-Methylpyrrolidon durch Umsetzung von Monomethylamin in der Flüssigphase unter Druck.

21. Verwendung des bei einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19 erhaltenen und reinen gamma-Butyrolacton zur Herstellung von N-Methylpyrrolidon in an sich bekannter Weise.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter- national Application No
PCT/EP 96/05486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D307/33

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 91 16132 A (ISP INVESTMENTS INC.) 31 October 1991 see claims 1,4-6,10,17 & US 5 347 021 A cited in the application ---	1,3,4
A	EP 0 638 565 A (AKZO NOBEL N.V.) 15 February 1995 cited in the application see claims 1,4,5 ---	1,9,10
A	US 4 006 165 A (G. MICHALCZYK ET AL.) 1 February 1977 cited in the application see claims ---	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 April 1997

Date of mailing of the international search report

14.04.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patendaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Hass, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 96/05486

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 24 04 493 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 12 February 1973 cited in the application see claims 1,2,4 ---	1
A	US 3 065 243 A (A.P. DUNLOP ET AL.) 20 November 1962 cited in the application see claims 1,2 ---	1
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 82, no. 21, 26 May 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 139947a, page 611; XP002028723 see abstract & JP 49 020 585 A (MITSUBISHI CHEMICAL IND. CO., LTD.) 25 May 1974 cited in the application -----	21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 96/05486

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9116132 A	31-10-91	US 5347021 A	13-09-94
		AT 135938 T	15-04-96
		AU 642250 B	14-10-93
		AU 7657691 A	11-11-91
		CA 2080123 A	17-10-91
		DE 69118404 D	02-05-96
		DE 69118404 T	19-09-96
		EP 0593458 A	27-04-94
		ES 2085992 T	16-06-96

EP 638565 A	15-02-95	DE 4326692 A	16-02-95
		BR 9403178 A	11-04-95
		CA 2129709 A	11-02-95
		CN 1108253 A	13-09-95
		FI 943703 A	11-02-95
		JP 7149751 A	13-06-95
		US 5536849 A	16-07-96

US 4006165 A	01-02-77	DE 2339343 A	27-03-75
		BE 818434 A	03-02-75
		CA 1033753 A	27-06-78
		FR 2239466 A	28-02-75
		GB 1459335 A	22-12-76
		JP 50041850 A	16-04-75
		NL 7409819 A	05-02-75
		US 3948805 A	06-04-76

DE 2404493 A	15-08-74	US 4001282 A	04-01-77
		AU 6472074 A	24-07-75
		FR 2217327 A	06-09-74
		JP 49110660 A	22-10-74
		NL 7401712 A	14-08-74

US 3065243 A		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05486

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D307/33

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 91 16132 A (ISP INVESTMENTS INC.) 31. Oktober 1991 siehe Ansprüche 1,4-6,10,17 & US 5 347 021 A in der Anmeldung erwähnt ---	1,3,4
A	EP 0 638 565 A (AKZO NOBEL N.V.) 15. Februar 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,4,5 ---	1,9,10
A	US 4 006 165 A (G. MICHALCZYK ET AL.) 1. Februar 1977 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. April 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14. 04. 97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hass, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .nales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05486

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 24 04 493 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 12.Februar 1973 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2,4 ---	1
A	US 3 065 243 A (A.P. DUNLOP ET AL.) 20.November 1962 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2 ---	1
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 82, no. 21, 26.Mai 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 139947a, Seite 611; XP002028723 siehe Zusammenfassung & JP 49 020 585 A (MITSUBISHI CHEMICAL IND. CO., LTD.) 25.Mai 1974 in der Anmeldung erwähnt -----	21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05486

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9116132 A	31-10-91	US 5347021 A AT 135938 T AU 642250 B AU 7657691 A CA 2080123 A DE 69118404 D DE 69118404 T EP 0593458 A ES 2085992 T	13-09-94 15-04-96 14-10-93 11-11-91 17-10-91 02-05-96 19-09-96 27-04-94 16-06-96
EP 638565 A	15-02-95	DE 4326692 A BR 9403178 A CA 2129709 A CN 1108253 A FI 943703 A JP 7149751 A US 5536849 A	16-02-95 11-04-95 11-02-95 13-09-95 11-02-95 13-06-95 16-07-96
US 4006165 A	01-02-77	DE 2339343 A BE 818434 A CA 1033753 A FR 2239466 A GB 1459335 A JP 50041850 A NL 7409819 A US 3948805 A	27-03-75 03-02-75 27-06-78 28-02-75 22-12-76 16-04-75 05-02-75 06-04-76
DE 2404493 A	15-08-74	US 4001282 A AU 6472074 A FR 2217327 A JP 49110660 A NL 7401712 A	04-01-77 24-07-75 06-09-74 22-10-74 14-08-74
US 3065243 A		KEINE	